

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/061776 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01G 9/00 (74) Anwalt: EPPING, HERMANN & FISCHER; Ridlerstr. 55, 80339 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00221 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IN, JP, KR, MX, RU, UA, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 2002 (23.01.2002) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, NL, PT, SE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- (30) Angaben zur Priorität: 101 03 994.8 30. Januar 2001 (30.01.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EPCOS AG [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669 München (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWAKE, Andree [DE/DE]; Am Lammkeller 9, 89520 Heidenheim (DE).

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTLÖSUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to electrolyte solutions for electrochemical cells, e.g. dual-layer capacitors, having a conducting capacity of more than 20 mS/cm at 25 °C and comprising at least one conducting salt which is dissolved in a solvent mixture of A) at least one solvent having a high polarity and B) at least one non-toxic solvent having a low viscosity. As a result of the low or non-existent acetonitrile content, there is no danger that the inventive electrolyte solutions will release hydrocyanic acid in case of fire.

(57) Zusammenfassung: Es werden Elektrolytlösungen für elektrochemische Zellen, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren vorgeschlagen, die Leitfähigkeiten von mehr als 20 mS/cm bei 25°C aufweisen, zu-mindest ein Leitsalz umfassen, das in einem Lösungsmittelgemisch aus "A" zumindest einem Lösungsmittel hoher Polarität und "B" zumindest einem nichtgiftigen Lösungsmittel niedriger Viskosität gelöst ist. Aufgrund des niedrigen, bzw. nicht vorhandenen Anteils an Acetonitril besteht bei den erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen nicht die Gefahr einer Freisetzung von Blausäure im Brandfall.

WO 02/061776 A2

Beschreibung

Elektrolytlösung für elektrochemische Zellen

- 5 Elektrochemische Zellen, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren werden im Leistungsbereich eingesetzt, da sie sich mit hohen Kapazitäten bei gleichzeitig sehr kleinem ESR verwirklichen lassen. Beispielsweise als temporärer Energiespeicher genutzt müssen Doppelschichtkondensatoren in relativ
- 10 kurzen Zeiträumen von einigen Sekunden und weniger hohe Ströme und damit verbunden hohe Energien abgeben oder aufnehmen. Damit dies möglichst verlustfrei erfolgen kann, muß der elektrische Innenwiderstand der Kondensatoren minimiert werden.
- 15 Neben dem Material der Elektroden, des Separators und dem Zellaufbau ist der Innenwiderstand von Doppelschichtkondensatoren ganz wesentlich von der Leitfähigkeit des Betriebselektrolyten abhängig. Für Doppelschichtkondensatoren großer Leistungsdichte werden Elektrolyte mit einer Leitfähigkeit
- 20 von mehr als 20 mS/cm bei Raumtemperatur gesucht, mit denen sich Kondensatoren mit ausreichend niedrigen Innenwiderständen verwirklichen lassen.

- Bekannte Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren mit Zellspannungen von mehr als 2V bestehen aus Lösungen von Leitsalzen in organischen Lösungsmitteln. Auch die Leitsalze sind organische Verbindungen bzw. weisen organische Kationen oder Anionen auf, beispielsweise auf der Basis von Oniumsalzen mit Stickstoff, Schwefel oder Phosphor als Zentralatom. Auch andere heterocyclische Verbindungen mit quaternären Stickstoffatomen sind als Kationen geeignet. Geeignete Anionen sind beispielsweise die komplexen Halogenide von Bor oder Phosphor, beispielsweise Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat. Für die Leitfähigkeit dieser Elektrolytlösungen ist
- 30 ein hoher Dissoziationsgrad der Salze unabdingbar, der von einem hochpolaren Lösungsmittel unterstützt wird. Bekannte Elektrolytlösungen für Doppelschichtkondensatoren sind daher

Leitsalzlösungen in hochpolaren niederviskosen reinen Lösungsmitteln wie Acetonitril, die Leitfähigkeiten von mehr als 20 mS/cm bei 25°C erreichen. In der Druckschrift WO 99/60587 wird eine Elektrolytlösung mit einer Leitfähigkeit von 36 mS/cm offenbart, die ein N,N-Dialkyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octandiamin-Salz als Leitsalz und Acetonitril als alleiniges Lösungsmittel enthält.

Nachteilig an diesen hochleitfähigen, Acetonitril enthaltenen Elektrolytlösungen ist, daß diese leichtenzündlich sind und sich im Brandfall giftige Blausäure (HCN) entwickelt. Kondensatoren mit solchen Elektrolytlösungen stellen also ein erhebliches Risiko im Brandfall dar und bereiten außerdem Probleme bei der Entsorgung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Elektrolytlösung mit hoher Leitfähigkeit anzugeben, die die genannten Nachteile bekannter Elektrolytlösungen vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Elektrolytlösung mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus weiteren Ansprüchen.

Eine erfindungsgemäße Elektrolytlösung weist ein Lösungsmittelgemisch auf, das im Brandfall kein HCN entwickelt und umfaßt Komponenten, die drei Kategorien A, B und C zugeordnet sind. Wichtigster Lösungsmittelbestandteil ist die Komponente A, die zumindest ein Lösungsmittel mit hoher Polarität umfaßt. Unter Lösungsmitteln mit hoher Polarität werden hier Lösungsmittel verstanden, die vorteilhafterweise eine Dielektrizitätskonstante (DK) > 10 aufweisen. Die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels läßt sich in einem Dekameter mittels Methoden bestimmen, die dem Fachmann bekannt sind. Sie werden beispielsweise im Römpp-Chemielexikon (9.Auflage) unter dem Begriff „Dielektrizitätskonstante“ (Seite 955-956) dargestellt, worauf hier vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Die Erfinder haben nun erkannt, daß allein die hohe Polarität des Lösungsmittels A) in einer Elektrolytlösung zum Erreichen einer ausreichend hohen Leitfähigkeit nicht ausreichend ist.

- 5 Vielmehr besitzen eine Reihe hochpolarer Lösungsmittel eine hohe Viskosität, die häufig > 1 cP ist, was die Ionenbeweglichkeit darin zu lösender Leitsalze beeinträchtigt und so das Erreichen einer ausreichend hohen Leitfähigkeit der Elektrolytlösung verhindert.

10

Als weiterer Bestandteil B) ist daher erfindungsgemäß zumindest ein weiteres Lösungsmittel niedriger Viskosität zugesetzt, bis zusammen mit einer ausreichenden Menge eines Leitsalzes eine Elektrolytlösung von ausreichend niedriger

15 Viskosität erhalten wird. Die als Komponente B) vorgesehenen Lösungsmittel niedriger Viskosität weisen dabei vorteilhafterweise eine Viskosität von < 1 cP auf. Die Viskosität eines Lösungsmittels läßt sich beispielsweise mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters bestimmen.

20

- Es zeigt sich, daß ein Maximum an Leitfähigkeit bei einem vom Lösungsmittel der Komponente A abhängigen Verdünnungsgrad bzw. bei einer damit verbunden Viskosität erreicht wird. Dieses Maximum an Leitfähigkeit wird nicht mit einer Lösungsmittel-Mischung erreicht, die dem Maximum der Polarität, ausgedrückt durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemischs der Komponenten A und B entspricht, sondern mit einer Lösungsmittel-Mischung mit nicht maximaler Polarität aber idealer Viskosität bzw. Verdünnung. Die Erfindung stellt den
- 25 bestmöglichen Kompromiß zwischen möglichst hoher Polarität bei gleichzeitig möglichst niedriger Viskosität dar.
- 30

- Es wird eine erfindungsgemäße Elektrolytlösung erhalten, die eine bei 25°C bestimmte Leitfähigkeit von mehr als 20 mS/cm
- 35 aufweist, die im Brandfall kein HCN freisetzt. Solche Leitfähigkeiten wurden bislang ausschließlich mit Lösungsmittelgemischen mit einem Acetonitrilanteil von mehr als 20 Gewichts-

prozent erhalten. Die Erfindung gibt also erstmals einen Weg an, Elektrolytlösungen für als schnelle Energiezwischenspeicher geeignete Doppelschichtkondensatoren zu erhalten, die im Brandfall kein HCN entwickeln.

5

Hochpolare Lösungsmittel für die Komponente A) können ausgewählt sein aus Pyrrolidon, Lacton, Carbonat, Sulfon, Oxazolidinon, Imidazolidinon, Amid oder Nitril. In einer erfindungsgemäßen Elektrolytlösung ist die Komponente A vorzugsweise in einem Anteil von zumindest 30 Gewichtsprozent enthalten. Vorzugsweise umfaßt die Komponente A) als hochpolares Lösungsmittel zumindest ein cyclisches Carbonat, welches leicht verfügbar, kostengünstig und von hoher Polarität ist. Ein solches cyclisches Carbonat ist in der gesamten Elektrolytlösung vorzugsweise in einem Anteil von zumindest 40 Gewichtsprozent vorhanden.

Ausgehend von einer geeigneten Komponente A) ist die Auswahl der Komponente B weitaus weniger kritisch, da sie ausschließlich von der Verträglichkeit mit den Komponenten A) und C) und der damit verbundenen Viskositätsreduzierung abhängig ist. Als Komponente B) können daher gängige niederviskose Lösungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise offenkettige Carbonate, Ketone, Aldehyde, Ester oder substituierte Benzole, vorzugsweise aber Lösungsmittel mit ausreichend niedrigem Dampfdruck.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung kann auch Acetonitril umfassen, dessen Gehalt bzw. Anteil im gesamten Elektrolyten dabei auf maximal 20 Gewichtsprozent eingestellt ist. Ab einem solch niedrigen Acetonitrilgehalt ist die Gefahr einer Entwicklung von Blausäure im Brandfall als gering einzustufen.

Als Komponente C) können Leitsalze und Mischungen von Leitsalzen ausgewählt sein aus der Gruppe der quaternären Ammoniumborate, Ammoniumfluoralkylphosphate, Ammoniumfluor-

alkylarsenate Ammoniumtrifluormethylsulfonate, Ammonium-
bis(fluoromethansulfon)imide oder Ammoniumtris(fluoromethan-
sulfonyl)methide. Als Kationen lassen sich abgesehen von Am-
monium-Ionen auch andere Kationen einsetzen, die ausgewählt
5 sind aus der Gruppe der Pyridinium-Kationen, Morpholinium-
Kationen, Lithium, Imidazolium, und Pyrrolidinium. Abgesehen
von den oben genannten Anionen können auch Perchlorate, Te-
trachloroaluminate, oder Oxalatoborate oder Mischungen dieser
Anionen verwendet werden. Für noch höhere Leitfähigkeiten
10 können erfindungsgemäß auch geschmolzene Salze mit organi-
schen Kationen eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur in
flüssigem Zustand vorliegen. Solche geschmolzenen Salze kön-
nen auf der Basis von Imidazolium- oder Pyrrolidiniumkationen
ausgewählt sein. Aufgrund der hohen Kosten dieser bei Raum-
15 temperatur geschmolzenen Salze sind diese jedoch auf Spezi-
alanwendungen begrenzt, bei denen der Kostenfaktor vernach-
lässigbar ist. Gute Ergebnisse mit ausreichend hohen Leitfä-
higkeiten werden auch mit Standardleitsalzen erzielt, bei-
spielsweise mit Tri- oder Tetraethylammoniumtetrafluoroborat.

20

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbei-
spielen näher erläutert. In der dazu gehörigen Tabelle 1 sind
die Zusammensetzungen von 7 erfindungsgemäßen Elektrolytlö-
sungen zusammen mit deren bei 25°C ermittelten Leitfähigkeit
25 angegeben. In allen Ausführungsbeispielen wird dasselbe
Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in einer Konzen-
tration von maximal 1,2 mol/l verwendet. Höhere Konzentratio-
nen können in der Regel die Leitfähigkeit nicht weiter stei-
gern, verursachen daher vermeidbare Mehrkosten. Das Leitsalz
30 selbst ist ohne große Änderungen in der Leitfähigkeit auch
gegen andere Leitsalze austauschbar:

Tabelle 1

Beispiel Nr.:	1	2	3	4	5	6	7	Komponente
Propylen-carbonat	40		24	40	40			A [Gew. %]
Ethylen-carbonat	40	37	25	20	40	40	40	
Acetonitril	20	26	26	20	20			A/B [Gew. %]
γ -Butyrolacton				20				
Diethyl-carbonat		37						B [Gew. %]
Aceton			25				60	
Methylformiat						60		
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	0,9	1,0	0,9	0,9	1,2	0,9	0,9	C [mol/l]
Leitfähigkeit bei 25°C [mS/cm]	23,9	25,0	33,1	24,1	27,9	31,0	33,4	

Die Lösungsmittelgemische umfassen in den Ausführungsbeispielen bis zu vier verschiedene einzelne Lösungsmittel, wobei einige Lösungsmittel sowohl der Gruppe A als auch der Gruppe B zuzurechnen sind, daher für beide Kategorien eingesetzt werden können. Der vermeintlich hohe Acetonitrilanteil in den Beispielen 2 und 3 reduziert sich in der gesamten Elektrolytlösung inkl. des Leitsalzes auf ca. 20%, so daß die Gefahr der Entwicklung von HCN als gering einzustufen ist. Die Men-

- gen der Lösungsmittelkomponenten A) und B) sind in Gewichtsprozent, bezogen auf die Zusammensetzung des Lösungsmittel angegeben. Die Mengenangaben zum Leitsalz sind Konzentrationsangaben, bezogen auf mol/l Elektrolytlösung. Es zeigt
- 5 sich, daß alle Ausführungsbeispiele auch bei unterschiedlichen Zusammensetzungen hohe Leitfähigkeitswerte von hier bis zu 33,4 mS/cm besitzen, die sie bestens für im Leistungsreich verwendbare Doppelschichtkondensatoren geeignet machen.
- 10 Zur Bestimmung der elektrochemischen Daten werden elektrochemische Doppelschichtkondensatoren mit den erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen imprägniert, deren elektrische Daten bestimmt und mit denen von bekannten Vergleichselektrolytlösungen verglichen. Die entsprechenden Daten sind
- 15 in der Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2

Salz	Lösungsmittel	HCN-Entwicklung	Leitf. [mS/cm]	R [mΩ]	C [F]
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ 0,9 mol/l	Acetonitril 100%	ja	54,2	9,8	139
(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ 0,9 mol/l	γ-Butyrolacton 100%	nein	17,4	33,7	126
Beispiel 2		Stark reduziert	28,2	22,6	142

- Es zeigt sich, daß sich mit erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen vergleichbare Leitfähigkeitswerte erzielen lassen wie
- 20 mit den bekannten Lösungen, die hohe Konzentrationen an Acetonitril enthalten. Ebenso lassen sich vergleichbar niedrige Widerstände in damit befüllten Kondensatoren erzielen. Im Gegensatz zu den bekannten Elektrolytlösungen hoher Leitfähigkeit
- 25 kommt es bei den erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen jedoch entweder zu keiner oder stark reduzierter Blausäure-Entwicklung.

Zum Auffinden einer geeigneten Elektrolytlösung wird außerdem folgendes Verfahren vorgeschlagen. Man nehme ein Leitsalz, beispielsweise ein Standardleitsalz und löse es in einem polaren Lösungsmittel der Gruppe A, bis eine gegebene Konzentration an Leitsalz erreicht ist, beispielsweise 0,5 mol/l. Anschließend wird das polare Lösungsmittel kontinuierlich mit einem niederviskosen weiteren Lösungsmittel der Gruppe B verdünnt, wobei die Leitsalzkonzentration konstant gehalten wird. Für alle Mischungen wird die Leitfähigkeit bestimmt. Es zeigt sich, daß ein optimaler Leitfähigkeitswert bei einem bestimmten Verdünnungsgrad erreicht wird. Anschließend wird der Gehalt an Leitsalz optimiert, wobei stufenweise dessen Anteil erhöht wird. Bei diesem Vorgehen zeigt sich, daß bei einem bestimmten optimalen Konzentrationswert der Komponente C keine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit mehr erzielt werden kann. Für einen erfindungsgemäßen Elektrolyten wird daher vorzugsweise die geringste Konzentration an Leitsalz mit optimaler Leitfähigkeit gewählt.

Prinzipiell ist es natürlich auch möglich, zur Optimierung von einer Leitsalzlösung in einem niederviskosen Lösungsmittel (Komponente B) auszugehen und kontinuierlich hochpolares Lösungsmittel (Komponente A) zuzugeben, bzw. den Anteil des hochpolaren Lösungsmittels zu erhöhen. Da in erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen jedoch üblicherweise der Anteil der Komponente A überwiegt, ist der erste vorgeschlagene Weg meist von Vorteil, zumal die untersuchten Leitsalze zumeist nicht in reinen Lösungsmitteln der Kategorie B löslich sind.

Das Verfahren kann auch dahingehend modifiziert werden, daß als Komponente A von einer Mischung verschiedener hochpolarer Lösungsmittel ausgegangen wird. Ebenso kann zur Verdünnung der Komponente A auch eine Mischung verschiedener niederviskoser Lösungsmittel (Komponente B) zugegeben werden.

In weiteren Ausführungsbeispielen kann für Komponente A) abgesehen von den bereits oben genannten Lösungsmitteln Propylen- und Ethylencarbonat, γ -Butyrolacton und Acetonitril zusätzlich auch 3 Methyl-2-Oxazolidinon verwendet werden. Die Komponente B) mit niedriger Viskosität kann abgesehen von den bereits genannten Lösungsmitteln Diethylcarbonat, Aceton und Methylformiat auch Ethylacetat und/oder Ethylmethylketon sein. Das Leitsalz kann neben Tetraethylammoniumtetrafluoroborat $(C_2H_5)_4NBF_4$ auch Lithium-hexafluorophosphat $LiPF_6$ sein.

10

Tabelle 3:

Bsp-Nr.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	Komponente
PC			50						25				A [Gew. %]
EC	50	50		40	40	50			25	40	40	70	
OX							50	50					
γ -B													A/B [Gew. %]
AC	50				60			50		30	40		B [Gew. %]
MF		50	50	60			50		50	30	20		
EA												30	
EMK						50							
TBF			0,9	0,9	0,9	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	C [mol/l]
LP	0,9	0,9											
LF	26,5	27,2	26,0	31,0	33,4	24,3	24,8	28,0	31,6	29,7	33,0	20,1	

In der Tabelle 3 bezeichnet PC Propylencarbonat, EC Ethylencarbonat, OX 3-Methyl-2-Oxazolidinon, γ -B. γ -Butyrolacton, AC Aceton, MF Methylformiat, EA Ethylacetat, EMK Ethylmethylke-

15

ton, TBF Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, LP Lithiumhexafluorophosphat und LF die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen in mS/cm bei 25°C.

- 5 Die hohe Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen macht sich in einem niedrigen ESR-Wert von Doppelschichtkondensatoren bemerkbar, die mit diesen Elektrolytlösungen betrieben werden. Tabelle 4 vergleicht die elektrischen Daten eines herkömmlichen Kondensators mit Propylencarbonat als alleinigem Lösungsmittel (Beispiel 21) mit Kondensatoren, die mit drei der oben genannten erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen betreiben werden (Beispiele 11, 12 und 19 aus Tabelle 3).

15 Tabelle 4:

Beispiel	Leitsalz	Lösungsmittel	Kapazität/F	ESR [100 Hz/mΩ]
21	1 M (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	100% Propylencarbonat	112	39
11	0,9 M (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	Siehe Tab.3 Nr. 11	101	18
12	0,9 M (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	Siehe Tab.3 Nr. 12	123	13
19	0,9 M (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	Siehe Tab.3 Nr. 19	121	23

- Anhand dieser Tabelle wird deutlich, daß Kondensatoren mit erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen bei ungefähr gleicher Kapazität aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeiten erheblich niedrigere ESR-Werte aufweisen als bekannte Kondensatoren mit zwar hochpolaren aber auch höherviskosen Lösungsmittel.

- Mit dem vorgeschlagenen Verfahren können weitere erfindungsgemäße Elektrolytlösungen aufgefunden werden, deren Zusammensetzung von den Ausführungsbeispielen stark abweichen kann.

In jedem Fall ist es überraschend, daß mit den erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemischen, die nicht auf maximale Polarität abgestellt sind, die genannten hohen Leitfähigkeiten von mehr als 20 mS/cm erzielt werden können.

Patentansprüche

1. Elektrolytlösung für elektrochemische Zellen, mit einer Leitfähigkeit von mehr als 20 mS/cm bei 25°C, folgende
5 Komponenten aufweisend
 - A) Zumindest ein Lösungsmittel hoher Polarität mit einer DK >10,
 - B) Zumindest ein Lösungsmittel niedriger Viskosität < 1 cP,
 - C) Zumindest ein Leitsalz.
- 10 2. Elektrolytlösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 - bei dem Komponente A) zumindest ein Lösungsmittel hoher Polarität umfaßt, das ausgewählt ist aus Nitril, Lacton, Carbonat, Sulfon, Oxazolidinon, Imidazolidinon, Pyrolidon
15 oder Amid,
 - bei dem Komponente B) zumindest ein Lösungsmittel niedriger Viskosität umfaßt, das ausgewählt ist aus offenkettigen Carbonaten, Ketonen, Aldehyden, Estern, oder substituierten Benzolen.
- 20 3. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
 - bei der Komponente A) in einem Anteil von zumindest 30 Gew% enthalten ist.
- 25 4. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
 - bei der Komponente A) zumindest ein cyclisches Carbonat umfaßt, das in der gesamten Elektrolytlösung einen Anteil von zumindest 40 Gew% vorliegt.
- 30 5. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
 - bei der als Komponente C) Leitsalze enthalten sind, die bei Raumtemperatur flüssig bzw. geschmolzen vorliegen.
- 35 6. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
 - bei der Komponente C) ein Leitsalz umfaßt, das aus Kombinationen der folgenden Anionen und Kationen ausgewählt ist:

- Anionen: PF_6^- , AsF_6^- , SO_2CF_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, BOR_4^- , BF_4^- , ClO_4^- , AlCl_4^- oder Fluoralkylphosphate, wobei R ein Alkylrest ist,
 - Kationen: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N}^+$, Li^+ , Imidazolium, Pyrrolidinium, Pyridinium, oder Morpholinium.
7. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
- bei der die Komponente C) Triethylmethyl- oder Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ist.
8. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
- bei der Komponente A) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die folgende Lösungsmittel enthält:
 - Propylencarbonat, Ethylencarbonat, 3-Methyl-2-Oxazolidinon, γ -Butyrolacton oder Acetonitril,
 - bei der Komponente B) aus einer Gruppe ausgewählt ist, die folgende Lösungsmittel enthält:
 - Aceton, Methylformiat, Ethylacetat, γ -Butyrolacton, Acetonitril oder Ethylmethylketon.
9. Elektrolytlösung nach einem der vorherigen Ansprüche,
- bei der Komponente A) Propylencarbonat und Ethylencarbonat mit einem Anteil von jeweils etwa 40 Gew% ist,
 - bei der Komponente B) Acetonitril mit einem Anteil von etwa 20 Gew% ist.
10. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
- bei der Komponente A) Ethylencarbonat mit einem Anteil von etwa 37 Gew% ist,
 - bei der Komponente B) eine Mischung von Acetonitril mit einem Anteil von etwa 26 Gew% und Diethylcarbonat mit einem Anteil von etwa 37 Gew% ist.
11. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
- bei der Komponente A) eine Mischung aus Propylencarbonat mit einem Anteil von etwa 24 Gew% und Ethylencarbonat mit einem Anteil von etwa 25 Gew% ist,

- bei der Komponente B) eine Mischung aus Acetonitril mit einem Anteil von ungefähr 26 Gew% und Aceton mit einem Anteil von etwa 25 Gew% ist.

5 12. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

- bei der Komponente A) eine Mischung von Propylencarbonat mit etwa 40 Gew% und Ethylencarbonat mit einem Anteil von etwa 20 Gew% ist,
 - bei der Komponente B) Acetonitril und γ -Butyrolacton mit
- 10 einem Anteil von jeweils ungefähr 20 Gew% ist.

13. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

- bei der Komponente A) Ethylencarbonat mit einem Anteil von etwa 40 Gew% ist,
- 15 - bei der Komponente B) Methylformiat mit einem Anteil von etwa 60 Gew% ist.

14. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

- bei der Komponente A) Ethylencarbonat mit einem Anteil von
- 20 von etwa 40 Gew% ist,
- bei der Komponente B) Aceton mit einem Anteil von ungefähr 60 Gew% ist.

15. Elektrochemischer Doppelschichtkondensator mit Elektroden

25 und einem dazwischen befindlichen porösen Separator mit dem Merkmal,

daß er eine Elektrolytlösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfaßt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/061776 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01G 9/00** (74) Anwalt: **EPHING, HERMANN & FISCHER**; Ridlerstr. 55, 80339 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00221
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 2002 (23.01.2002) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IN, JP, KR, MX, RU, UA, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 03 994.8 30. Januar 2001 (30.01.2001) DE **Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **EPCOS AG** [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669 München (DE). (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 27. Februar 2003
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHWAKE, Andree** [DE/DE]; Am Lammkeller 9, 89520 Heidenheim (DE). *Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*



(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

WO 02/061776 A3

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTLÖSUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to electrolyte solutions for electrochemical cells, e.g. dual-layer capacitors, having a conducting capacity of more than 20 mS/cm at 25 °C and comprising at least one conducting salt which is dissolved in a solvent mixture of A) at least one solvent having a high polarity and B) at least one non-toxic solvent having a low viscosity. As a result of the low or non-existent acetonitrile content, there is no danger that the inventive electrolyte solutions will release hydrocyanic acid in case of fire.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden Elektrolytlösungen für elektrochemische Zellen, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren vorgeschlagen, die Leitfähigkeiten von mehr als 20 mS/cm bei 25°C aufweisen, zu-mindest ein Leitsalz umfassen, das in einem Lösungsmittelgemisch aus "A" zumindest einem Lösungsmittel hoher Polarität und "B" zumindest einem nichtgiftigen Lösungsmittel niedriger Viskosität gelöst ist. Aufgrund des niedrigen, bzw. nicht vorhandenen Anteils an Acetonitril besteht bei den erfindungsge-mäßen Elektrolytlösungen nicht die Gefahr einer Freisetzung von Blausäure im Brandfall.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01G9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 19463 A (GEN ELECTRIC) 6 April 2000 (2000-04-06) page 6, line 7 - page 8, line 7 page 14, line 3 - line 11; table 1 page 5, line 10 - line 18; figure 1 ----	1-15
X	FR 2 773 267 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 2 July 1999 (1999-07-02) page 5, line 4 - line 19 page 5, line 4 - line 19 ----	1-8, 15
A	US 5 811 205 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22) column 5, line 54 - line 61 -----	9-14
X		1-8, 15
A		9-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2002

Date of mailing of the international search report

29/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Frias Rebelo, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/00221

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0019463	A	06-04-2000	US	6256190 B1	03-07-2001
			WO	0019463 A1	06-04-2000
FR 2773267	A	02-07-1999	FR	2773267 A1	02-07-1999
			EP	0930627 A1	21-07-1999
			US	6356432 B1	12-03-2002
US 5811205	A	22-09-1998	FR	2729009 A1	05-07-1996
			DE	69519795 D1	08-02-2001
			DE	69519795 T2	09-08-2001
			EP	0748522 A1	18-12-1996
			WO	9620504 A1	04-07-1996
			JP	9510045 T	07-10-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01G9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 19463 A (GEN ELECTRIC) 6. April 2000 (2000-04-06) Seite 6, Zeile 7 - Seite 8, Zeile 7 Seite 14, Zeile 3 - Zeile 11; Tabelle 1 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 18; Abbildung 1 ---	1-15
X	FR 2 773 267 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 2. Juli 1999 (1999-07-02) Seite 5, Zeile 4 - Zeile 19	1-8, 15
A	Seite 5, Zeile 4 - Zeile 19 ---	9-14
X	US 5 811 205 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22)	1-8, 15
A	Spalte 5, Zeile 54 - Zeile 61 -----	9-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Frias Rebelo, A

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0019463	A	06-04-2000	US	6256190 B1	03-07-2001
			WO	0019463 A1	06-04-2000
FR 2773267	A	02-07-1999	FR	2773267 A1	02-07-1999
			EP	0930627 A1	21-07-1999
			US	6356432 B1	12-03-2002
US 5811205	A	22-09-1998	FR	2729009 A1	05-07-1996
			DE	69519795 D1	08-02-2001
			DE	69519795 T2	09-08-2001
			EP	0748522 A1	18-12-1996
			WO	9620504 A1	04-07-1996
			JP	9510045 T	07-10-1997